

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-068448

(43)Date of publication of application : 16.03.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/306

(21)Application number : 11-241827

(71)Applicant : TOKAI UNIV

(22)Date of filing : 27.08.1999

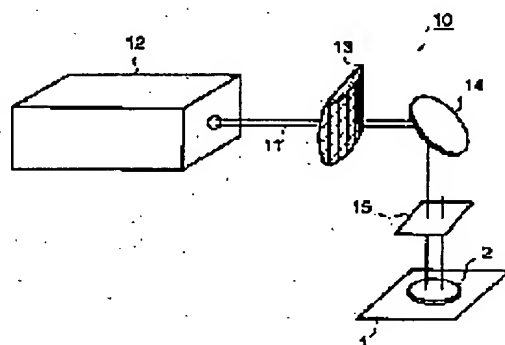
(72)Inventor : MURAHARA MASATAKA  
MORI TAKASHI  
HASEGAWA KOICHI

## (54) ETCHING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an etching method wherein a fine pattern is formed safely on a silicon compound surface.

SOLUTION: A thin liquid layer containing hydrofluoric acid and oxidizer is inserted between a silicon compound surface 1 and a window member 2 through which ultraviolet ray 11 is transmitted. The ultraviolet ray 11 is projected toward the silicon compound surface 1 through the window member 2 side, so that at least a part of the silicon compound surface 1 is oxidized and a silicon oxide generated therefrom is removed from the silicon compound surface 1 using the hydrofluoric acid contained in the thin liquid layer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-68448

(P2001-68448A)

(43) 公開日 平成13年3月16日 (2001.3.16)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 L 21/306

識別記号

F I

H 0 1 L 21/306

ターム(参考)

B 5 F 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-241827

(22) 出願日 平成11年8月27日 (1999.8.27)

(71) 出願人 000125369

学校法人東海大学

東京都渋谷区富ヶ谷2丁目28番4号

(72) 発明者 村原 正隆

神奈川県鎌倉市二階堂935

(72) 発明者 森 崇

岐阜県岐阜市野一色8-3-1

(72) 発明者 長谷川 浩一

神奈川県横浜市旭区左近山6-27-501

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

Fターム(参考) 5F043 AA09 BB01 DD08 DD10 DD30

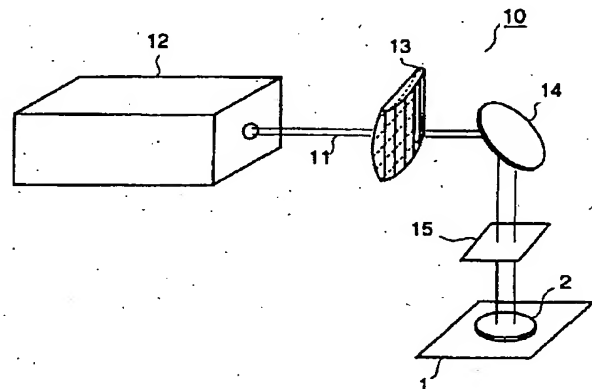
EE16 EE27 EE40

(54) 【発明の名称】 エッチング方法

(57) 【要約】

【課題】 シリコン化合物表面に微細パターンを比較的安全に形成することが可能なエッチング方法を提供すること。

【解決手段】 本発明のエッチング方法は、シリコン化合物表面1と紫外線11を透過する窓部材2との間にフッ化水素酸及び酸化剤を含有する薄液層を介在させ、前記窓部材2側から前記シリコン化合物表面1に向けて紫外線11を照射することにより前記シリコン化合物表面1の少なくとも一部を酸化させるとともに、それにより生成するシリコン酸化物を前記薄液層に含まれるフッ化水素酸で前記シリコン化合物表面1から除去することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコン化合物表面と紫外線を透過する窓部材との間にフッ化水素酸及び酸化剤を含有する薄液層を介在させ、前記窓部材側から前記シリコン化合物表面に向けて紫外線を照射することにより前記シリコン化合物表面の少なくとも一部を酸化させるとともに、それにより生成するシリコン酸化物を前記薄液層に含まれるフッ化水素酸で前記シリコン化合物表面から除去することを特徴とするエッチング方法。

【請求項 2】 前記シリコン化合物表面は、シリコンカーバイド及びシリコンナイトライドのいずれか一方を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のエッチング方法。

【請求項 3】 前記酸化剤は、 $H_2O_2$ 、 $H_2SO_4$ 、 $HN O_3$ 、 $KNO_3$ 、 $KMnO_4$ 、 $K_2CrO_4$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 、 $Ag_2O$ 、及び  $CuO$  からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含有することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のエッチング方法。

【請求項 4】 前記薄液層を毛細管現象を利用して形成する請求項 1～請求項 3 のいずれか 1 項に記載のエッチング方法。

【請求項 5】 前記紫外線は、 $300\text{nm} \sim 120\text{nm}$  の波長を有することを特徴とする請求項 1～請求項 4 のいずれか 1 項に記載のエッチング方法。

【請求項 6】 前記窓部材は、サファイア、石英、合成石英ガラス、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、及び透明フッ素樹脂からなる群より選ばれる材料からなることを特徴とする請求項 1～請求項 5 のいずれか 1 項に記載のエッチング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エッチング方法に係り、特にシリコン化合物表面をエッチングするためのエッチング方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 シリコンカーバイドは、耐熱性、耐放射線性、耐薬品性、及び耐摩耗性に優れ、さらに、ワイドバンドギャップであり、かつ、X線域で高い反射率を示す等の特徴を有している。そのため、シリコンカーバイドは、半導体デバイスやSR光用グレーティングへの適用が期待されている。

【0003】 現在、シリコンカーバイド基板は、多くの場合、ダイヤモンド線刻やレーザーアブレーションなどの物理的手法により加工されているが、微細パターンを短時間で及び高精度に形成するには化学的手法の適用が必須である。しかしながら、従来の化学的手法を用いてシリコンカーバイド基板上に微細パターンを短時間且つ高精度に形成するには幾つかの問題がある。

【0004】 例えば、リアクティブイオンエッチング(RIE)法等を用いてパターンエッチングを行う場合

には、シリコンカーバイドよりも化学的耐性に優れたレジストが必要である。しかしながら、そのようなレジストは非現実的である。また、フォトエレクトロケミカル(PEC)法を用いた場合には、レジストは不要であるが、直描法であるため加工時間及び加工精度に問題がある。

【0005】 上記方法の他に、本発明者らは、化学的な手法として、 $ClF_3$ ガスや $NF_3$ ガスのようなエッチャントガスを用いた光化学的パターンエッチング法を開発している。この方法は、エッチャントガスの光分解により生成したラジカルを用いて、シリコンカーバイド基板の表面でシリコンカーバイドを $SiF_n$ 及び $CF_n$ 或いは $CN$ として昇華させるものである。この方法によると、表面励起光であるレーザー光の露光部のみで上記昇華が生じるため、所望のパターンを高い精度で形成することが可能である。しかしながら、この方法は、 $ClF_3$ ガスや $NF_3$ ガスのような危険なガスを必要とする。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上述のように、従来の方法によると、シリコンカーバイド基板のようなシリコン化合物基板の表面に化学的手法により微細パターンを高精度に形成するには、 $ClF_3$ ガスや $NF_3$ ガス等の危険なガスが必要である。

【0007】 本発明は、上記問題点を鑑みてなされたものであり、シリコン化合物表面に微細パターンを比較的安全に形成することが可能なエッチング方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、本発明は、シリコン化合物表面と紫外線を透過する窓部材との間にフッ化水素酸及び酸化剤を含有する薄液層を介在させ、窓部材側からシリコン化合物表面に向けて紫外線を照射することによりシリコン化合物表面の少なくとも一部を酸化させるとともに、それにより生成するシリコン酸化物を薄液層に含まれるフッ化水素酸で前記シリコン化合物表面から除去することを特徴とするエッチング方法を提供する。

【0009】 本発明のエッチング方法は、酸化剤を光励起することにより発生する活性の高い酸素原子と、シリコン化合物、例えばシリコンカーバイドからなるシリコン化合物表面を光励起することによって結合を切断された $Si$ 及び $C$ との反応を利用している。この反応により生成する $SiO_2$ や $CO_2$ のような酸化物のうち、 $CO_2$ のようなガスは薄液層中に拡散する。一方、 $SiO_2$ 等はシリコン化合物表面に残されるが、フッ化水素酸により容易に除去される。本発明のエッチング方法は、このような原理に基づいている。

【0010】 なお、上述した方法によるシリコン化合物表面のエッチングは酸化剤を用いなくとも実行することができるが、酸化剤を用いた場合、活性の高い酸素原子

を極めて効率的に発生させることができる。そのため、本発明の方法によると、十分なエッチング深さを容易に実現することができる。

【0011】上述したように、本発明の方法においては、エッチャントとして液体が用いられる。この場合、気体を用いた場合に比べて、被処理面であるシリコン化合物表面とエッチャントとの接触密度をより高めることができる。したがって、エッチングレートを向上させることが可能となる。

【0012】また、本発明の方法によると、シリコン化合物のエッチングに、 $\text{ClF}_3$ ガスや $\text{NF}_3$ ガスのような危険なガスは用いられず、代わりにフッ化水素酸が用いられる。フッ化水素酸は上記ガスに比べて取り扱いが比較的容易であるので、本発明の方法によると、安全にシリコン化合物表面に微細パターンを形成することが可能である。

【0013】さらに、本発明の方法においては、シリコン化合物表面と窓部材とは、それらの間にフッ化水素酸及び酸化剤を含有する薄液層が介在するように配置される。このような構造は、例えば、毛細管現象を利用することにより形成することが可能である。この場合、シリコン化合物表面全体にフッ化水素酸及び酸化剤を均一に供給することができる。したがって、均質なエッチングを行うことが可能となる。また、この場合、必要なフッ化水素酸等の量は僅かであるため、より安全にエッチングを行うことができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明について、図面を参照しながらより詳細に説明する。

【0015】図1は、本発明の一実施形態に係るエッチング方法に用いられる装置を概略的に示す図である。図1に示す装置10は、 $\text{ArF}$ エキシマレーザのような紫外線源12と、ホモジナイザ13と、ミラー14と、所定のパターンが形成されたフォトマスク15と、基板1を水平に載置する載置台（図示せず）とで主に構成されている。

【0016】この装置10は、基板1上に載せられた窓部材2との間隙に毛細管現象により薄液層（図示せず）を形成させ、その上部から紫外線を照射する装置である。すなわち、この装置10は、紫外線源12から出力された紫外線（レーザー光）11を、多面体プリズムのようなホモジナイザ13で均一化した後、その進行方向をミラー14により鉛直方向下向きに変えて、フォトマスク15を介して窓部材2側から基板1に照射するものである。

【0017】本発明の一実施形態によると、例えば、図1に示す装置10を用いて以下に示す方法によりシリコン化合物表面のエッチングが行われる。

【0018】まず、少なくとも一方の主面がシリコンカーバイドやシリコンナイトライドのようなシリコン化合

物で構成された基板1を準備する。この基板1は、少なくとも一方の主面がシリコン化合物で構成されていれば特に制限はなく、シリコン化合物からなる基板でもよい。また、この基板1は、表面にシリコン化合物層を有する基板であってもよい。なお、ここでは、基板1はシリコン化合物からなる基板であるものとする。

【0019】次に、基板1のシリコン化合物表面に、フッ化水素酸と酸化剤とを含有するエッチャントを滴下する。エッチャントに用いられる酸化剤としては、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、及び $\text{CuO}$ 等を挙げることができる。これら酸化剤は単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。

【0020】その後、基板1のシリコン化合物表面に窓部材2を載置する。基板1のシリコン化合物表面に存在するエッチャントの液滴は、毛細管現象により基板1と窓部材2との間に広げられる。その結果、エッチャントは、基板1と窓部材2との間に極めて薄い液膜である薄液層を形成する。

【0021】このように、窓部材2はエッチャントと接触するので、上記エッチャントに対して耐性を有する必要がある。また、後述するように、窓部材2側から紫外線が照射されるので、窓部材2は紫外線を透過するものである必要がある。そのような材料としては、例えばサファイア、石英、合成石英ガラス、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、或いはFEPやPFAなどの透明フッ素樹脂板等を挙げることができる。

【0022】なお、僅かではあるが、石英や合成石英ガラスはフッ化水素酸に、フッ化カルシウムやフッ化マグネシウムは水にそれぞれおかれる。そのため、これら材料からなる窓部材2を繰り返し使用した場合、窓部材2のエッチャントと接触する面に微細な凹凸が形成されることがあるが、ここで用いられるエッチャントは液体であるので、後述する紫外線照射の際に過剰な光散乱を生ずることはない。

【0023】次に、上記装置10を用いて、窓部材2側から基板1に向けて紫外線11を照射する。上述したように、基板1と窓部材2との間には薄液層が介在しているので、基板1等は載置台（図示せず）上に水平に配置することが好ましい。

【0024】また、紫外線11としては、例えば、 $300\text{nm} \sim 120\text{nm}$ の波長を有するものを用いることができる。この波長域において、それぞれの酸化剤は光吸収を有し、かつ光分解が行われる。但し、フッ化水素酸の吸収は $160\text{nm}$ 以下であるため、エッチング効率の良い波長域は $300\text{nm} \sim 160\text{nm}$ であることを付記しておく。

【0025】そのような紫外線11の光源12としては、 $\text{ArF}$ エキシマレーザ、 $\text{KrF}$ エキシマレーザ、 $\text{Ar}$ エキシマレーザ、 $\text{Kr}$ エキシマレーザ、 $\text{F}_2$ レーザ、

紫外レーザ光を出力する非線形結晶を用いたレーザ、 $Xe_2^+$ エキシマランプ、 $XeCl$ エキシマランプ、 $Ar$ エキシマランプ、 $Kr$ エキシマランプ、及びUVランプ等を挙げることができる。

【0026】窓部材2側から基板1に向けて紫外線11を照射すると、露光部において選択的に上述したエッチングが生ずる。一方、未露光部では上記エッチングは生じない。その結果、基板1の表面には、フォトリソのパターンに対応したパターンが形成される。本実施形態に係る方法によると、以上のようにしてエッチングが行われる。

【0027】本実施形態において、薄液層の厚さは、通常、 $100 \sim 10 \mu m$ の範囲内であり、好ましくは $50 \sim 20 \mu m$ の範囲内である。薄液層の厚さが上記範囲内である場合、十分な量のエッチャントを基板1の表面に供給することができ、しかも、薄液層における紫外線11の過剰な吸収を抑制して、基板1の表面を十分に光励起することができる。

【0028】本実施形態において、紫外線11のエネルギー密度は、 $100 mJ/cm^2$ 以上であることが好ましく、 $500 mJ/cm^2$ 以上であることがより好ましい。この場合、活性の高い酸素原子を十分に発生させることができ、しかも、基板1の表面を十分に光励起することができる。

【0029】本実施形態においては、薄液層の組成に応じて紫外線源12を適宜選択することが好ましい。例えば、上記エッチャントがフッ化水素と水とを含有する場合は、紫外線源12として、 $ArF$ エキシマレーザ或いは $Xe_2^+$ エキシマランプを使用することが好ましい。また、上記エッチャントがフッ化水素と過酸化水素とを含有する場合は、紫外線源12として、 $ArF$ エキシマレーザ、 $KrF$ エキシマレーザ、 $Ar$ エキシマレーザ、 $Kr$ エキシマレーザ、 $F_2$ レーザ、非線形結晶を用いたレーザ、 $Xe_2^+$ エキシマランプ、 $XeCl$ エキシマランプ、 $Ar$ エキシマランプ、 $Kr$ エキシマランプ、 $Hg$ ランプ、或いは $D_2$ ランプ等を使用することが好ましい。

【0030】このように、薄液層の組成に応じて紫外線源12を適宜選択することにより、薄液層における紫外線11の過剰な吸収を抑制し、基板1の表面を十分に光励起することができる。すなわち、高いエッチングレートを得ることが可能となる。

【0031】以上説明したように、本実施形態の方法においては、エッチャントとして気体ではなく液体が用いられるため、高いエッチングレートを実現することができる。また、本実施形態の方法において、エッチャントは毛細管現象を利用して薄液層として形成されるため、シリコン化合物表面全体にエッチャントを均一に供給することができる。したがって、均質なエッチングを行うことが可能となる。さらに、この場合、必要なフッ化水素溶液等の量は僅かであるため、より安全にエッチング

を行うことができる。

【0032】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0033】上述した構造を有する装置10を用いて、以下に示す方法によりシリコン化合物表面のエッチングを行った。

【0034】(実施例1) まず、 $SiC$ 基板1上にフッ化水素酸( $H_2O : HF = 10 : 1$ )を滴下し、さらに、その上にサファイアガラス窓部材2を載置した。すなわち、毛細管現象を利用して、 $SiC$ 基板1とサファイアガラス窓部材2とがフッ化水素酸からなる薄液層を介して積層された積層体を形成した。

【0035】次に、図1に示す装置10を用いて、この積層体に、サファイアガラス窓部材2側から基板面に垂直に $ArF$ エキシマレーザ光11を $400 mJ/cm^2$ のエネルギー密度で10000ショット照射した。その結果、75オングストロームのエッチング深さを実現することができた。

【0036】なお、 $ArF$ エキシマレーザ光の代わりに $KrF$ エキシマレーザ光を照射したところ、 $SiC$ 基板1の表面は殆どエッチングされなかった。

【0037】(実施例2)  $SiC$ 基板1上に過酸化水素水とフッ化水素酸との混合液( $H_2O_2 : HF = 10 : 1$ )を滴下し、さらに、その上にサファイアガラス窓部材2を載置した。すなわち、毛細管現象を利用して、 $SiC$ 基板1とサファイアガラス窓部材2とが、過酸化水素を酸化剤として含有するエッチャントの薄液層を介して積層された積層体を形成した。

【0038】次に、図1に示す装置10を用いて、この積層体に、サファイアガラス窓部材2側から基板面に垂直に $ArF$ エキシマレーザ光11を $256 mJ/cm^2$ のエネルギー密度で10000ショット照射した。その結果、30オングストロームのエッチング深さを実現することができた。

【0039】(実施例3)  $SiC$ 基板1上に過酸化水素水とフッ化水素酸との混合液( $H_2O_2 : HF = 10 : 1$ )を滴下し、さらに、その上にサファイアガラス窓部材2を載置した。すなわち、毛細管現象を利用して、 $SiC$ 基板1とサファイアガラス窓部材2とが、過酸化水素を酸化剤として含有するエッチャントの薄液層を介して積層された積層体を形成した。

【0040】次に、図1に示す装置10を用いて、この積層体に、サファイアガラス窓部材2側から基板面に垂直に $KrF$ エキシマレーザ光11を $400 mJ/cm^2$ のエネルギー密度で10000ショット照射した。その結果、120オングストロームのエッチング深さを実現することができた。

【0041】(実施例4)  $ArF$ エキシマレーザ光11のエネルギー密度を変えたこと以外は実施例1に示したのと同様の条件で $SiC$ 基板1のエッチングを行い、

ArFエキシマレーザー光11のエネルギー密度とエッチング深さとの関係を調べた。また、KrFエキシマレーザー光11のエネルギー密度を変えたこと以外は実施例3に示したのと同様の条件でSiC基板1のエッチングを行い、KrFエキシマレーザー光11のエネルギー密度とエッチング深さとの関係を調べた。その結果を図2に示す。

【0042】図2は、本発明の実施例に係るエッチング方法における紫外線11のエネルギー密度とエッチング深さとの関係を示すグラフである。図中、横軸は紫外線11のエネルギー密度を示し、縦軸はエッチング深さを示している。また、曲線21は、エッチャント及び紫外線11としてフッ化水素酸及びArFエキシマレーザー光を用いた場合に得られたデータを示し、曲線22は、エッチャント及び紫外線11として過酸化水素とフッ化水素との混合液及びKrFエキシマレーザー光を用いた場合に得られたデータを示している。

【0043】曲線21及び22から明らかなように、エッチャント及び紫外線11としてフッ化水素酸及びArFエキシマレーザー光を用いた場合に比べ、エッチャント及び紫外線11として過酸化水素とフッ化水素との混合液及びKrFエキシマレーザー光を用いた場合において、より大きなエッチング深さを得ることができた。すなわち、酸化剤として過酸化水素を用い且つ紫外線11としてKrFエキシマレーザー光を用いた場合において、より速いエッチングレートを実現することができた。

【0044】(実施例5) SiC基板1上に濃硫酸(95%)とフッ化水素酸(40%)との混合液( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HF}=1:1$ )を滴下し、さらに、その上に石英ガラス窓部材2を載置した。すなわち、毛細管現象を利用して、SiC基板1と石英ガラス窓部材2とが、硫酸を酸化剤として含有するエッチャントの薄液層を介して積層された積層体を形成した。

【0045】次に、図1に示す装置10を用いて、この積層体に、石英ガラス窓部材2側から基板面に垂直にKrFエキシマレーザー光11を $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギー密度で10000ショット照射した。その結果、45オングストロームのエッチング深さを実現することができた。

【0046】(実施例6) SiC基板1上に純水とフッ化水素酸(40%)との混合液( $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}=3:1$ )を滴下し、さらに、その上にサファイアガラス窓部材2を載置した。すなわち、毛細管現象を利用して、SiC基板1とサファイアガラス窓部材2とが、純水を酸化剤として含有するエッチャントの薄液層を介して積層された積層体を形成した。

【0047】次に、図1に示す装置10を用いて、この積層体に、サファイアガラス窓部材2側から基板面に垂直にArFエキシマレーザー光11を $650\text{mJ}/\text{cm}$

2のエネルギー密度で10000ショット照射した。その結果、80オングストロームのエッチング深さを実現することができた。

【0048】(実施例7) SiC基板1上に硝酸(60%)とフッ化水素酸(40%)との混合液( $\text{HNO}_3:\text{HF}=1:1$ )を滴下し、さらに、その上に透明フッ素樹脂窓部材2を載置した。すなわち、毛細管現象を利用して、SiC基板1と透明フッ素樹脂窓部材2とが、硝酸を酸化剤として含有するエッチャントの薄液層を介して積層された積層体を形成した。

【0049】次に、図1に示す装置10を用いて、この積層体に、透明フッ素樹脂窓部材2側から基板面に垂直にArFエキシマレーザー光11を $650\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギー密度で10000ショット照射した。その結果、90オングストロームのエッチング深さを実現することができた。

【0050】(実施例8) SiC基板1上に硝酸カリウム水溶液(1%)とフッ化水素酸(40%)との混合液( $\text{HNO}_3:\text{HF}=1:1$ )を滴下し、さらに、その上にサファイアガラス窓部材2を載置した。すなわち、毛細管現象を利用して、SiC基板1とサファイアガラス窓部材2とが、硝酸カリウムを酸化剤として含有するエッチャントの薄液層を介して積層された積層体を形成した。

【0051】次に、図1に示す装置10を用いて、この積層体に、サファイアガラス窓部材2側から基板面に垂直にArFエキシマレーザー光11を $650\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギー密度で10000ショット照射した。その結果、95オングストロームのエッチング深さを実現することができた。

【0052】(実施例9) SiC基板1上に過マンガン酸カリウム水溶液(1%)とフッ化水素酸(40%)との混合液( $\text{KMnO}_4:\text{HF}=1:1$ )を滴下し、さらに、その上にサファイアガラス窓部材2を載置した。すなわち、毛細管現象を利用して、SiC基板1とサファイアガラス窓部材2とが、過マンガン酸カリウムを酸化剤として含有するエッチャントの薄液層を介して積層された積層体を形成した。

【0053】次に、図1に示す装置10を用いて、この積層体に、サファイアガラス窓部材2側から基板面に垂直にArFエキシマレーザー光11を $650\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギー密度で10000ショット照射した。その結果、120オングストロームのエッチング深さを実現することができた。

【0054】(実施例10) SiC基板1上にクロム酸カリウム水溶液(1%)とフッ化水素酸(40%)との混合液( $\text{K}_2\text{CrO}_4:\text{HF}=1:1$ )を滴下し、さらに、その上にサファイアガラス窓部材2を載置した。すなわち、毛細管現象を利用して、SiC基板1とサファイアガラス窓部材2とが、クロム酸カリウムを酸化剤と

して含有するエッチャントの薄液層を介して積層された積層体を形成した。

【0055】次に、図1に示す装置10を用いて、この積層体に、サファイアガラス窓部材2側から基板面に垂直にArFエキシマレーザー光11を $650\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギー密度で10000ショット照射した。その結果、100オングストロームのエッチング深さを実現することができた。

【0056】(実施例11) SiC基板1上に重クロム酸カリウム水溶液(1%)とフッ化水素酸(40%)との混合液( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7:\text{HF}=1:1$ )を滴下し、さらに、その上にサファイアガラス窓部材2を載置した。すなわち、毛細管現象を利用して、SiC基板1とサファイアガラス窓部材2とが、重クロム酸カリウムを酸化剤として含有するエッチャントの薄液層を介して積層された積層体を形成した。

【0057】次に、図1に示す装置10を用いて、この積層体に、サファイアガラス窓部材2側から基板面に垂直にArFエキシマレーザー光11を $650\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギー密度で10000ショット照射した。その結果、110オングストロームのエッチング深さを実現することができた。

【0058】(実施例12) SiC基板1上に酸化銀水溶液(1%)とフッ化水素酸(40%)との混合液( $\text{Ag}_2\text{O}:\text{HF}=1:1$ )を滴下し、さらに、その上にサファイアガラス窓部材2を載置した。すなわち、毛細管現象を利用して、SiC基板1とサファイアガラス窓部材2とが、酸化銀を酸化剤として含有するエッチャントの薄液層を介して積層された積層体を形成した。

【0059】次に、図1に示す装置10を用いて、この積層体に、サファイアガラス窓部材2側から基板面に垂直にArFエキシマレーザー光11を $650\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギー密度で10000ショット照射した。その結果、85オングストロームのエッチング深さを実現することができた。

【0060】(実施例13) SiC基板1上に酸化銅水溶液(1%)とフッ化水素酸(40%)との混合液( $\text{CuO}:\text{HF}=1:1$ )を滴下し、さらに、その上にサファイアガラス窓部材2を載置した。すなわち、毛細管現象を利用して、SiC基板1とサファイアガラス窓部材2とが、酸化銅を酸化剤として含有するエッチャントの薄液層を介して積層された積層体を形成した。

【0061】次に、図1に示す装置10を用いて、この積層体に、サファイアガラス窓部材2側から基板面に垂直にArFエキシマレーザー光11を $650\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギー密度で10000ショット照射した。その結果、55オングストロームのエッチング深さを実現することができた。

【0062】(実施例14) SiC基板1上に純水とフッ化水素酸(40%)との混合液( $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}=3:$

1)を滴下し、さらに、その上に合成石英ガラス窓部材2を載置した。すなわち、毛細管現象を利用して、SiC基板1と合成石英ガラス窓部材2とが、純水を酸化剤として含有するエッチャントの薄液層を介して積層された積層体を形成した。

【0063】次に、図1に示す装置10を用いて、この積層体に、合成石英ガラス窓部材2側から基板面に垂直にXe<sup>+</sup>エキシマランプ光11を10分間照射した。その結果、30オングストロームのエッチング深さを実現することができた。

【0064】(実施例15) SiC基板1上に過酸化水素水(30%)とフッ化水素酸(40%)との混合液( $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HF}=3:1$ )を滴下し、さらに、その上に合成石英ガラス窓部材2を載置した。すなわち、毛細管現象を利用して、SiC基板1と合成石英ガラス窓部材2とが、過酸化水素を酸化剤として含有するエッチャントの薄液層を介して積層された積層体を形成した。

【0065】次に、図1に示す装置10を用いて、この積層体に、合成石英ガラス窓部材2側から基板面に垂直にKrClエキシマランプ光(222nm)11を10分間照射した。その結果、60オングストロームのエッチング深さを実現することができた。

【0066】(実施例16) SiN基板1上に過酸化水素水(30%)とフッ化水素酸(40%)との混合液( $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HF}=3:1$ )を滴下し、さらに、その上に合成石英ガラス窓部材2を載置した。すなわち、毛細管現象を利用して、SiN基板1と合成石英ガラス窓部材2とが、過酸化水素を酸化剤として含有するエッチャントの薄液層を介して積層された積層体を形成した。

【0067】次に、図1に示す装置10を用いて、この積層体に、合成石英ガラス窓部材2側から基板面に垂直にArFエキシマレーザー光11を $650\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギー密度で10000ショット照射した。その結果、100オングストロームのエッチング深さを実現することができた。

【0068】(実施例17) 以下の方法により、紫外線11のエネルギー密度とエッチング深さとの関係を調べた。

【0069】まず、SiC基板1上に過酸化水素水と15%のフッ化水素酸との混合液( $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HF}=10:1$ )を滴下し、さらに、その上にサファイアガラス窓部材2を載置した。すなわち、毛細管現象を利用して、SiC基板1とサファイアガラス窓部材2とが、過酸化水素を酸化剤として含有するエッチャントの薄液層を介して積層された積層体を形成した。次に、図1に示す装置10を用いて、この積層体に、サファイアガラス窓部材2側から基板面に垂直にArFエキシマレーザー光11を10000ショット照射した。

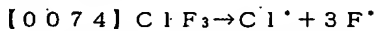
【0070】以上の操作をArFエキシマレーザー光11のエネルギー密度を変えて複数回行い、それぞれにつ

いて得られたエッチング深さを調べた。その結果を図3に示す。

【0071】図3は、紫外線のエネルギー密度とエッチング深さとの関係を示すグラフである。なお、図中、横軸はエネルギー密度を示し、縦軸はエッチング深さを示している。また、直線30は実施例17で得られたデータを示し、直線31及び32は後述する比較例1及び2で得られたデータをそれぞれ示している。

【0072】図3に示すように、実施例17によると、比較的低いエネルギー密度で十分なエッチング深さを実現することができた。

【0073】(比較例1) SiC基板をチャンバー内に収容し、チャンバー内を5 Torrの $\text{ClF}_3$ 雰囲気中に制御した。次に、チャンバーに設けられた窓を介してSiC基板の表面に対して平行に $50 \text{ mJ/cm}^2$ のKrFエキシマレーザー光を照射して下記反応式に示す光分解を生じさせた。



このとき同時に、基板の表面に対して垂直にKrFエキシマレーザー光を20 Hzで10000ショット照射することにより基板表面を励起させた。このようにして励起させた基板表面の露光部と $\text{ClF}_3$ の光分解によって発生したラジカルとを反応させ、基板表面の露光部をエッチングした。

【0075】以上の操作を、基板に向けて照射するKrFエキシマレーザー光のエネルギー密度を変えて複数回繰り返し、それぞれについて得られたエッチング深さを調べた。その結果、図3に直線31として示すように、十分なエッチング深さを実現するには高いエネルギー密度を必要とした。

【0076】(比較例2) SiC基板をチャンバー内に収容し、チャンバー内を200 Torrの $\text{NF}_3$ 雰囲気中に制御した。次に、チャンバーに設けられた窓を介して $\text{Xe}_2^*$ ランプ光を照射するのとともに、SiC基板の表面に対して垂直にKrFエキシマレーザー光を20 Hzで10000ショット照射した。

【0077】以上の操作をKrFエキシマレーザー光のエネルギー密度を変えて複数回繰り返し、それぞれについて得られたエッチング深さを調べた。その結果、図3に直線32として示すように、十分なエッチング深さを実現するには比較例1と同様の高いエネルギー密度を必要とした。

【0078】

【発明の効果】以上示したように、本発明の方法によると、シリコン化合物のエッチングに、 $\text{ClF}_3$ ガスや $\text{NF}_3$ ガスのような危険なガスは用いられず、代わりにフッ化水素溶液が用いられる。そのため、本発明の方法によると、比較的安全にシリコン化合物表面に微細パターンを形成することが可能である。

【0079】すなわち、本発明によると、シリコン化合物表面に微細パターンを比較的安全に形成することが可能なエッチング方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係るエッチング方法に用いられる装置を概略的に示す図。

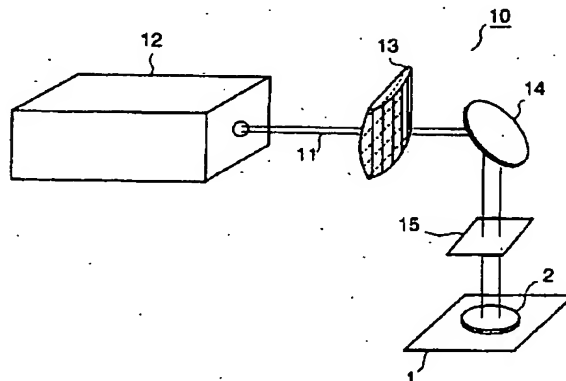
【図2】本発明の実施例に係るエッチング方法における紫外線のエネルギー密度とエッチング深さとの関係を示すグラフ。

【図3】本発明の実施例及び比較例に係るエッチング方法における紫外線のエネルギー密度とエッチング深さとの関係を示すグラフ。

【符号の説明】

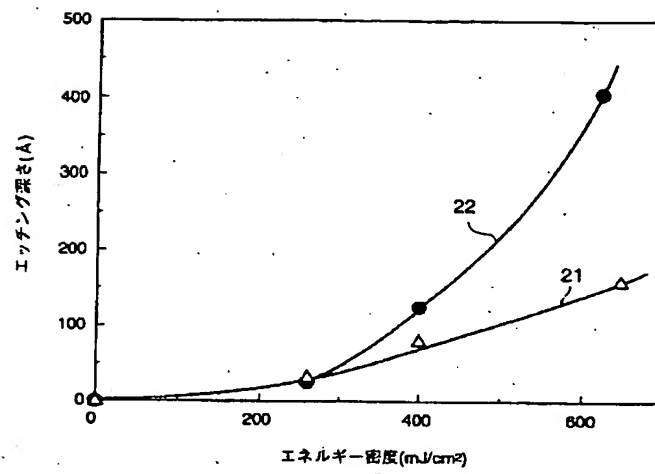
- 1…基板
- 2…窓部材
- 10…装置
- 11…紫外線
- 12…紫外線源
- 13…ホモジナイザ
- 14…ミラー
- 15…フォトマスク
- 20, 21, 30～32…直線

【図1】





【図2】



【図3】

